

⑪ 特 許 公 報 (B 2)

昭 63 - 31522

⑫ Int. Cl.

B 22 F 9/30

⑬ 識別記号

⑭ 庁内整理番号

Z - 6554 - 4K

⑮ 公告 昭和63年(1988)6月24日

発明の数 1 (全4頁)

⑯ 発明の名称 金属粉末の製造方法

⑰ 特 願 昭60-139903

⑱ 公 開 昭62-1807

⑲ 出 願 昭60(1985)6月26日

⑳ 昭62(1987)1月7日

⑳ 発 明 者 浅 田 栄 一 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号 昭栄化学工業株式会社内

㉑ 発 明 者 小 野 信 一 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号 昭栄化学工業株式会社内

㉒ 発 明 者 松 尾 稔 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号 昭栄化学工業株式会社内

㉓ 出 願 人 昭栄化学工業株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

㉔ 代 理 人 弁理士 渡辺 秀夫

審 査 官 林 征 四 郎

㉕ 参 考 文 献 特開 昭50-137856 (J P, A)

1

2

① 特許請求の範囲

1 1種又は2種以上の金属塩を含む溶液を噴霧して液滴にし、その液滴を該金属塩の分解温度より高く、かつ金属の融点より高い温度であつて、しかも金属の融点以下の温度で金属が酸化物を形成する場合にはその酸化物の分解温度より高い温度で加熱して、該金属塩を熱分解し生成した金属粒子を溶融することを特徴とする金属粉末の製造方法。

2 2種以上の金属の塩が、合金を形成する金属の塩である特許請求の範囲第1項記載の金属粉末の製造方法。

3 金属の融点が合金の融点である特許請求の範囲第1項又は第2項記載の金属粉末の製造方法。

発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は金属粉末の製造方法、特に厚膜ペースト用に有用な金属粉末の製造方法に関する。

エレクトロニクス分野において、電子回路や抵抗、コンデンサ、ICパッケージ等の部品を製造するために、導体ペーストや抵抗ペーストなどの厚膜ペーストが使用されている。これは金属、合金や金属酸化物の粉末を、必要に応じてガラス質

結合剤やその他の添加剤と共に有機ビヒクル中に均一に混合分散させてペースト状としたものであり、基板上に適用した後高温で焼付けするか、又は比較的低温で加熱乾燥することによつて導体被膜、抵抗被膜を形成する。

このような厚膜ペースト用金属粉末としては次のような性質を有するものが望まれている。

① 緻密で均一な被膜を形成するため、塗料中での分散が良好であること。

② 不純物が少ないこと。

不純物が多いと半導体とのオーム接合性、耐腐食性、耐環境性その他の電気特性に悪影響を及ぼすので、できるだけ低レベルに抑える必要がある。

③ 結晶性が良好であること。

特に高温焼成タイプのペーストでは結晶性が良くないと焼成過程において金属粉末の焼結が早すぎるため溶けたガラス質結合剤が基板側に移行せず、接着不良となつたり、ガラスが膜表面に浮いて導電性や半田付け性を阻害するなどの問題を引起す。従つて結晶性が良く、結晶の方向が揃っていることが望ましい。

④ 粒径がほぼ0.1~10 μ mの範囲で、粒子形状が

悩んでいること。

従来の技術

厚膜ペーストに使用される金属粉末としては、従来より金属化合物の溶液に還元剤を作用させて湿式還元する方法、金属の溶湯をアトマイズする方法、あるいは金属を真空中又は不活性ガス中で蒸発させて微粉化する方法などが知られている。発明が解決しようとする問題点

湿式還元法は、出発塩や還元剤の種類と濃度、反応条件のコントロールにより種々の形状、粒径の金属粉末を容易に製造できる利点があるものの、分散性の良好な粉末を得ようとするとき普通解剤を多く使用するので反応液からの固液分離が困難になり、不純物量も増す。又結晶性を良好にするためには反応速度を極めて遅くする必要があり、生産性が悪い。

アトマイズ法では、生成する粉末の粒径が大きく、微粉化が困難である。又パラジウム、白金等高融点の金属に関しては設備費が高くなる欠点がある。

蒸発法では逆に粒径が小さすぎ、又分散性の良いものが得られない。更にこの方法はコストが高く、かつ大量生産ができない。

従ってこれらの方法では、適度の粒度を有し、塗料中での分散性及び結晶性が良好でしかも高純度の金属粉末を得るのには限界がある。

本発明は厚膜ペースト用として前述の望ましい性質を有する金属粉末を、容易にかつ低コストで製造することを目的とする。

問題点を解決するための手段

本発明は、1種又は2種以上の金属塩を含む溶液を噴霧して液滴にし、その液滴を該金属塩の分解温度より高く、かつ金属の融点より高い温度であつて、しかも金属の融点以下の温度で金属が酸化物を形成する場合にはその酸化物の分解温度より高い温度で加熱して、該金属塩を熱分解し生成した金属粒子を溶融することを特徴とする金属粉末の製造方法である。尚本発明でいう金属粉末は、単一の金属のみならず合金粉末をも含むものとする。

作 用

金属塩としては、加熱分解により目的とする金属、例えば金、銀、白金、パラジウム等の貴金属や銅、ニッケル、コバルト、鉄、アルミニウム、

モリブデン、タングステン等の卑金属又はこれらの酸化物を析出するものであればいかなるものでも良く、一例としてこれらの金属の硝酸塩、硫酸塩、塩化物、アンモニウム塩、リン酸塩、カルボン酸塩、金属アルコラート、樹脂酸塩などが挙げられる。単一金属について異なる複数の塩を併用することもできる。2種以上の金属の塩を混合使用しても良く、又複塩や錯塩を使用しても良い。これら金属塩の1種又は2種以上を、水や、アルコール、アセトン、エーテル等の有機溶剤あるいはこれら混合溶剤中に溶解して金属塩溶液を作成する。単一の金属の塩溶液を用いれば純金属粉末が得られるが、合金を形成する2種以上の金属を溶解した溶液を用いれば合金粉末を製造することができる。尚混合する2種以上の金属が合金を生成しないものであれば混合粉末が得られることもある。

金属塩溶液は、噴霧器により噴霧して液滴とし、次いで金属塩の分解温度より高く、かつ金属の融点より高い温度で加熱を行うことにより熱分解され、生成した金属粒子が溶融されて、球状で表面の平滑な金属粉末が生成する。得られた粉末は結晶性が非常に良く、又塗料化した場合の分散性も良い。分解温度が金属の融点より低温であると、球状粉末ができず、密度も低いのでペースト用には好ましくない。従って少くとも融点より高温で加熱する必要がある。望ましくは目的金属の融点より100℃以上高温で加熱を行うのがよい。又金属塩が分解する際、あるいは分解した後、金属の融点より低い温度で酸化物を形成するような金属においては、少くとも該酸化物が分解する温度まで加熱することが必要である。尚、合金を形成する2種以上の金属塩を形成する場合には、加熱温度は塩の分解温度以上であつてかつ該金属を構成成分とする合金の融点より高い温度であればよい。

本法において、加熱時の雰囲気としては金属の種類、加熱温度などに応じて酸化性、還元性、不活性雰囲気が適宜選択される。

金属粉末の粒径は金属塩の濃度、溶媒の種類及び混合比、噴霧速度、噴霧液滴の大きさ、及び加熱温度に依存するので、これらの条件を適宜設定することにより容易にコントロールすることができる。特に粒径に直接関係するとみられる噴霧液

滴のサイズについては、噴霧した液体を更に固体の障害物や回転体に衝突させることによって小さくすることができる。又溶媒の沸点が低いと加熱時の沸騰により液滴の分裂が起こり易く、液滴が微細化するため、生成する金属粉末の粒径が小さくなると考えられる。

本発明の金属粉末の製造方法について図面に基づき説明する。第1図は金属塩溶液の噴霧及び熱分解装置の一例を示すものであり、金属塩溶液Aはタンク1から二重管式噴霧器2に送られ、電気炉3で加熱されたセラミック管4中に圧縮空気Bを用いて噴霧され、熱分解される。生成した金属粉末はサイクロン5中に捕集される。

実施例

次に実施例及び比較例をあげて本発明を具体的に説明する。

実施例 1

AgNO₃結晶をエタノール80%を含むエタノール-水混合溶媒に溶解し、0.5mol/lの溶液を作成した。この溶液を二重管式噴霧器を用いて二流体ノズル内筒より2.0ml/分の流量で流出させると同時に外筒より10l/分の流量で圧縮空気を流し、電気炉で1100℃に加熱されたセラミック管中に溶液を噴霧した。このとき二流体ノズルの外側に二

表

1

次流として20l/分の割合で空気を流して、噴霧された液滴がうまく加熱ゾーンに導かれるようにする。液滴は加熱ゾーンを通過して加熱分解され、サイクロン及びガラスフィルターで捕集された。得られた粉末は最大粒径1.7μm、最小粒径0.5μmで、非常に結晶性が良く表面平滑な完全球形のAg粉末であった。

比較例 1

加熱温度を500℃及び900℃とする以外は実施例1と同様にして、Ag粉末を製造した。いずれの場合も球形の粒子は得られず、不定形で最大粒径10μm、最小粒径1μmであった。

比較試験

実施例1と比較例1(加熱温度900℃)で製造されたAg粉末及び湿式還元法で作った最大粒径1.5μm、最小粒径0.5μmのAg粉末を用い、以下の配合で導体ペーストを作成した。

Ag粉末	100g
ガラスフリット	5g
Bi ₂ O ₃	8g
有機ビヒクル	30g

これら3種のペーストをそれぞれアルミナ基板上に印刷し、800℃で焼成し、通常の厚膜導体の評価方法で試験を行った結果を表1に示す。

評価項目	粘度特性(poise)			印刷性	半田濡れ性	接着強度(kg)※	
	0.4sec ⁻¹	4sec ⁻¹	40sec ⁻¹			初期	エージング後
実施例1	8500	2300	800	◎	良好	2.5	1.5
比較例1	4000	1800	800	×	良好	1.5	0.5
湿式還元法	8000	2900	1500	△	ピンホール有	2.0	0.9

※ 接着強度は1.5mm□パターンで評価した。

エージング強度は150℃24時間放置後の値である。

表1から明らかなように、本発明によって得られたAg粉末は厚膜ペースト用粉末として優れた特性を示す。即ち上のペーストの例では、スクリーン印刷のためには理想的な粘度特性を有しており、印刷性が良好である。又従来より半田濡れ性と接着強度とは相反する特性として知られていたが、この結果からわかるように、従来法である湿式還元法で製造した粉末を用いた場合よりも半田濡れ性、接着強度共に優れていることがわかる。

これは本発明で作ったAg粉末が凝集がなく、ペースト中での分散性に優れているため緻密な膜を作ることができ、なおかつ個々の粒子の結晶性が良いのでペースト焼成過程で焼結を遅くすることができ、その結果ガラスの基板への移行がスムーズに行われたためと思われる。

実施例 2

AgNO₃及びPd(NO₃)₂を、メタノール50%を含むメタノール-水混合溶媒に溶解し、0.5mol/l

7

の溶液を作った。但し AgNO_3 と $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ の混合割合は、AgとPdの重量比が8:2となるようにした。この溶液を、実施例1と同様にして、電気炉で1200℃に加熱されたセラミック管中に噴霧し、捕集した。得られた粉末は最大粒径2.5 μm 、最小粒径1.5 μm で結晶性の良い表面平滑な球状Ag/Pd合金粉末であった。

実施例 3

HAuCl_4 結晶をエタノールに溶解し、0.5mol/lの溶液を作成した。この溶液を、実施例2と同様にして噴霧熱分解し、最大粒径1.0 μm 、最小粒径0.5 μm で結晶性の良い球状Au粉末を得た。

効果

実施例からも明らかな通り、本発明の製法によれば球状で結晶性が良く、しかも高分散性の金属粉末が製造できる。しかも湿式還元法と異なり固

8

液分離の必要がないので製造が容易であり、又純度に影響を及ぼす添加剤を使用しなくてもすむのでほとんど不純物を含まない高純度の粉末が得られ、粒度の調整も容易である。従つて本発明によつて得られる金属粉末は特に厚膜ペースト用に好適に使用できる。

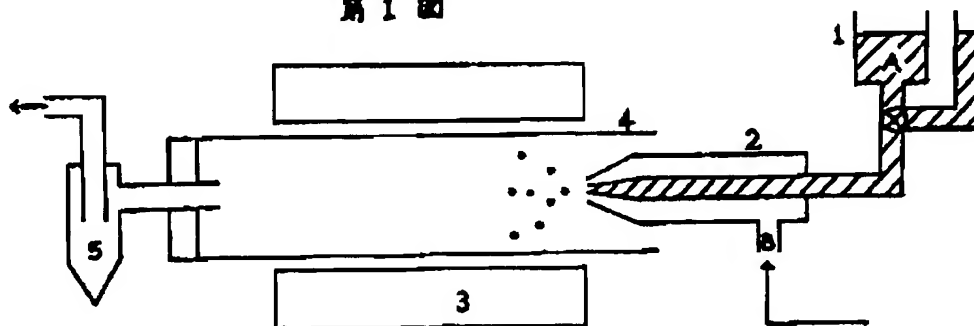
更に本方法は簡単な装置で実施でき、製造コストも安く、大量生産できる利点がある。

尚、厚膜ペースト用の用途についてのみ説明したが、本法で製造される金属粉末は厚膜ペーストだけでなく、装飾用、触媒用その他の用途にも有効に使用することができる。

図面の簡単な説明

第1図は、本発明の方法で金属粉末を製造するために用いる装置の一例を示す図である。

第 1 図



JP 63-31522

Published on June 24, 1988

JP (Kokai) 62-1807, Published on January 7, 1987

Filed by Shoei Chemical

Filed on June 26, 1985

Inventors: E. Asada, S. Ono, and M. Matsuo

Title of Invention

Manufacturing method of metal powder

Claims

- 1 Manufacturing method of metal powder featured in that solution which contains 1 or more kinds of metal salts, is sprayed to form droplets, and the droplets are heated at the temperature higher than the decomposition temperature of the metal salt and also higher than the melting point of the metal and yet, in case the metal forms oxide at the temperature lower than the melting point of the metal, at the temperature higher than the decomposition temperature of this oxide, and the metal particles formed by the thermal decomposition of the aforesaid metal salts are melted.
- 2 Manufacturing method of metal powder according to the claim 1 in which 2 or more metal salts are salts of metals which form alloy.
- 3 Manufacturing method of metal powder according to the claim 1 or claim 2 in which the melting point of metal is the melting point of alloy.

Detailed Description of the Invention

Area of application in industry

The present invention relates to manufacturing method of metal powder, in particular, manufacturing method of metal powder which is useful for application in thick film paste.

In the area of electronics, thick film paste such as conductive paste, resistance paste, etc. has been used in order to manufacture parts such as electronic circuit, resistor, capacitor, IC package, etc.. Such paste is prepared by using powder of metal, alloy, or metal oxide, together with glassy binder and other additives, as needed, mixing and dispersing uniformly in the organic vehicle, and it is applied on the insulating substrate board, and fired at high temperature or heat-dried at relatively low temperature to form conductor coat or resistor coat.

BEST AVAILABLE COPY

As the metal powder for such thick film paste, the powder with the following properties has been desired.

- ① Good dispersion in the paint in order to form dense and uniform film.
- ② Impurity is minimal.

Since high impurity level would cause adverse effect in ohmic contact with semiconductor, corrosion resistance, environment resistance, and other electric characteristics, it should be kept as low as possible.

- ③ Good crystallinity.

In particular, in the paste of high temperature firing type, if the crystallinity is not good, the sintering of the metal powder proceeds too fast at the firing process, and therefore, molten glassy binder does not migrate to the substrate side, which causes problems such as poor adhesion strength, degradation of conductivity or solderability by the glass floating on the film surface, etc..

Therefore, good crystallinity with uniform orientation is desired.

- ④ The particle size is in the range of $0.1 - 10 \mu\text{m}$ and in uniform particle shape.

Conventional technology

Previously the metal powder used in such thick film paste has been manufactured by the method that reducing agent is added to the metal compound solution for the wet-reduction, the method that the molten metal is atomized, or the method that the metal is vapor deposited in vacuum or inert gas atmosphere to form fine powder.

Problems to be solved by the invention

Although the wet-reduction method has a merit that it allows to manufacture metal powders of various shape and the particle size easily by the kind and concentration of the starting salt and reducing agent, or control of the reaction condition, usually a large amount of defloculating agent is used to improve the dispersibility of the powder, and this causes difficulty in solid liquid separation from the reaction liquid, and also increases the amount of impurity. Also, in order to improve the crystallinity, the reaction rate has to be decreased extremely, and therefore, the productivity is poor.

In the atomizing method, the particle size of the powder obtained is large and it is difficult to make the powder finer. Also, there is a fault that the equipment cost is high for the high melting point metal such as palladium, platinum, etc..

In contrast, in the vapor deposition method, the particle size is too small and also the powder with good dispersibility cannot be obtained. Furthermore, the cost of this method is high, and also it does not conform to mass production.

Consequently, there have been limitations in these methods for obtaining metal powder which has appropriate particle size, has good dispersibility in the paint, good crystallinity, and also is high in purity.

The objective of the present invention is to manufacture metal powder, which has the aforesaid desirable characteristics for the thick film application, easily and at low cost.

Method to solve the problem

The present invention is the manufacturing method of metal powder featured in that solution, which contains 1 or more kinds of metal salts, is sprayed to form droplets, and the droplets are heated at the temperature higher than the decomposition temperature of the metal salt and also higher than the melting point of the metal and yet, in case the metal forms oxide at the temperature lower than the melting point of the metal, at the temperature higher

than the decomposition temperature of this oxide, and the metal particles formed by the thermal decomposition of the aforesaid metal salts are melted. Incidentally, the metal powder in the present invention includes not only simple metal but also alloy powders.

Function

The metal salt can be any of those which deposits target metal or oxide by thermal decomposition, for example, they can be nitrate, sulfate, chloride, ammonium salt, phosphate, carboxylate, metal alcoholate, resinate, etc. of noble metal such as gold, silver, platinum, palladium, etc., base metal such as copper, nickel, cobalt, iron, aluminum, molybdenum, tungsten, etc.. Also, it is possible to use plural salts together for simple metal. It is also possible to use a mixture of salts of 2 or more metals, and double salt or complex salt can be used too. By dissolving 1 or more kinds of these metal salts in water or in organic solvent such as alcohol, acetone, ether, etc. or the mixture solvent of these, the metal salt solution is obtained. When the solution of single metal salt is used, pure metal powder can be obtained, and when the solution, in which 2 or more of alloy forming metals are dissolved, the alloy powder can be manufactured too. In case 2 or more metals mixed are not alloy forming, a mixture powder may be obtained.

The metal salt solution is sprayed by a sprayer to form droplets, and subsequently by heating them at the temperature higher than the decomposition temperature of the metal salt and also higher than the melting point of the metal, they are thermally decomposed and the metal particles produced are melted, and thus spherical metal powder with smooth surface is obtained. The powder obtained is very good in crystallinity, and also good in dispersibility when it is made into paint. If the heating temperature is lower than the melting point of the metal, spherical powder is not formed and its density is low, and therefore, it is not preferable for paste application. Therefore, it is necessary to heat it at least higher than the melting point. It is desirable to heat it 100°C higher than the melting point of the target metal. Also, for the metal of which oxide is formed when the metal salt is decomposed or after the decomposition at the temperature lower than the melting point of the metal, it is necessary to heat it at least to the temperature at which the oxide is decomposed. Incidentally, in case 2 or more metal salts are used to form alloy, the heating temperature should be higher than the decomposition temperature of the salts and also higher than the melting point of the alloy which is to be constituted with these metals.

As for the atmosphere during heating in the present invention, oxidizing, reducing, or inert atmosphere is selected appropriately depending on the kind of metal and heating temperature.

Since the particle size of the metal powder is dependent on the concentration of the metal salt, kind of solvent and mixing ratio, spraying velocity, the size of the sprayed droplets, and also the heating temperature, it can be easily controlled by setting these conditions appropriately. In particular, the size of the sprayed liquid droplets, which presumably is related directly to the particle size of the metal, can be made smaller by having the sprayed liquid further collide against solid obstacle or rotating body. Also, in case the boiling point of the solvent is low, presumably by the boiling upon heating the droplets tend to break up and fragment, resulting in the smaller particle size of the metal powder produced.

The manufacturing method of metal powder of the present invention is explained based on the figure. Figure 1 shows an example of the equipment for spraying and thermally

decomposing metal salt solution, and the metal salt solution A is sent from a tank 1 to a double tube sprayer 2, and sprayed by compressed air B into a ceramic tubing 4, which is heated by an electric furnace 3, and thermally decomposed. The metal powder produced is collected in a cyclone 5.

Examples

Now, the present invention is explained specifically by Examples and Comparison examples.

Example 1

By dissolving AgNO_3 crystals in ethanol-water mixture solvent containing ethanol 80 %, the solution of 0.5 mol/l was prepared. Using a double tube sprayer, this solution was flowed out at a flow rate of 2.0 ml/min from the inner tube of the 2 fluid nozzle, and at the same time, compressed air was flowed at a flow rate of 10 //min from the outer tube, and thus the solution was sprayed into the ceramic tubing which was heated to 1100°C by the electric furnace. Through this process, air was flowed at a rate of 20 //min as the secondary flow around the two fluid nozzle, such that the sprayed solution could be properly guided into the hot zone. The droplets were thermally decomposed passing through the hot zone, and collected by the cyclone and glass filter. The Ag powder obtained was of the maximum particle size 1.7 μm and the minimum particle size 0.5 μm , showing very good crystallinity, and completely spherical with smooth surface.

Comparison example 1

Ag powders were prepared by the same procedure as Example 1 except that the heating temperatures were 500°C and 900°C. In either case, the particles were not spherical but of irregular shape with the maximum particle size 10 μm and the minimum particle size 1 μm .

Comparison test

Using the Ag powders manufactured in Example 1 and Comparison example 1 (heating temperature 900°C), and Ag powder prepared by the wet-reduction method, having the maximum particle size 1.5 μm and the minimum particle size 0.5 μm , conductive pastes were prepared by the following formula.

Ag powder	100 g
Glass frit	5 g
Bi_2O_3	8 g
Organic vehicle	30 g

These 3 kinds of pastes were, respectively, printed on alumina substrate, fired at 800°C, and tested by the common evaluation method of the thick film conductor. The results are shown in Table 1.

Table 1

Evaluation item	Viscosity characteristic (poise)			Printability	Solderability	Adhesion strength (kg)*	
	0.4 sec ⁻¹	4 sec ⁻¹	40 sec ⁻¹			Initial	After aging
Ag powder							
Example 1	8500	2300	800	○	Good	2.5-	1.5
Comparison example 1	4000	1800	800	×	Good	1.5	0.5
Wet-reduction method	8000	2900	1500	△	Pin hole	2.0	0.9

*The adhesion strength was evaluated by 1.5 mm□.

The aging strength is the value after holding for 24 hours at 150°C.

BEST AVAILABLE COPY

As is clear in Table 1, the Ag powder obtained by the present invention shows excellent characteristics as the powder for the thick film paste application. Namely, the paste in the above example has ideal viscosity characteristic for the screen printing, and the printability is good. Also, although it has been considered previously that the solderability and the adhesion strength are conflicting characteristics, it can be seen in this result that both solderability and adhesion strength of the paste of Example 1 is superior to the one in which the powder prepared by the conventional wet-reduction method was used. Presumably this is because the Ag powder used in the present invention does not aggregate, and has excellent dispersibility in the paste, and therefore, dense film can be formed, and also, because the crystallinity of each particle is good, sintering can be delayed in the firing process so that the migration of glass to the substrate proceeds smoothly.

Example 2

By dissolving AgNO_3 and $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ in methanol-water mixture solvent containing methanol 50 %, 0.5 mol/l solution was prepared. Here, the mixing ratio of AgNO_3 and $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ was set so that the weight ratio of Ag and Pd is 8/2. By the similar procedure to Example 1, this solution was sprayed into the ceramic tubing heated to 1200°C by the electric furnace, and collected. The powder obtained was spherical Ag/Pd alloy powder of good crystallinity with smooth surface and of the maximum particle size 2.5 μm and the minimum particle size 1.5 μm .

Example 3

By dissolving HAuCl_4 crystals in ethanol and 0.5 mol/l solution was prepared. This solution was sprayed and thermally decomposed by the same procedure as Example 2, and spherical gold powder with good crystallinity and of the maximum particle size 1.0 μm and the minimum particle size 0.5 μm was obtained.

Effect

As is clear from the examples, according to the manufacturing method of the present invention, it is possible to manufacture metal powder of spherical shape, good crystallinity, and further high dispersibility. In addition, since it does not require solid liquid separation being different from the wet-reduction method, the manufacturing is easy, and also, since it does not require additives which may affect the purity, a high purity powder, which contains almost no impurity, can be obtained, and also, its particle size control is easy. Consequently, the metal powder obtained by the present invention can be used for the thick film paste particularly favorably.

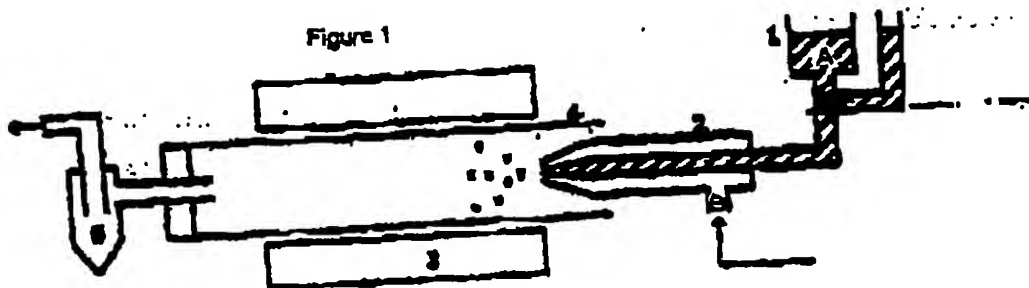
Furthermore, the present invention can be carried out with a simple equipment, and the manufacturing cost is low, and has advantage of mass production capability.

Incidentally, although only the application to the thick film paste has been described here, the metal powder manufactured by the present method can be used effectively in the applications to decoration, catalyst, and others.

Brief explanation of the figure

Figure 1 is the diagram to show an example of the equipment used for manufacturing metal powder by the method of the present invention.

Figure 1



BEST AVAILABLE COPY